

ДИФФУЗИЯ И ПОДВИЖНОСТЬ АТОМНЫХ ЧАСТИЦ В ЖИДКОСТИ

*Б. М. Смирнов**, *Э. Е. Сон*, *Д. В. Терешонок*

*Объединенный институт высоких температур Российской академии наук
125412, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 16 марта 2017 г.

Коэффициент диффузии пробного атома или молекулы в жидкости определяется для механизма, где перемещение пробной молекулы происходит в результате колебаний и движений молекул жидкости, окружающих пробную молекулу, и самой пробной частицы. Это приводит к случайному изменению координаты пробной молекулы, что в конечном итоге ведет к диффузионному движению пробной частицы в пространстве. При нахождении энергии активации рассматриваемого процесса диффузии используются два параметра взаимодействия частицы и жидкости, именно, газокинетическое сечение рассеяния пробных молекул в собственном газе, а также радиус Вигнера–Зейтца для пробных молекул. В рамках данного подхода вычислен коэффициент диффузии атомов и молекул в воде, где на основе экспериментальных данных построена зависимость энергии активации процесса диффузии пробных молекул в воде от параметра взаимодействия, а также температурная зависимость для коэффициента диффузии атомов или молекул в воде в рамках рассмотренных моделей. Статистически усредненное значение энергии активации для коэффициентов диффузии разных пробных молекул в воде, рассчитанное на основе каждой из представленных моделей, не превышает 10% от самого коэффициента диффузии. Рассмотрена диффузия кластеров в воде и представлена зависимость коэффициента диффузии от размера кластера. Точность представленных формул для коэффициента диффузии атомных частиц в воде оценивается в 50%.

DOI: 10.7868/S0044451017110219

1. ВВЕДЕНИЕ

Коэффициент диффузии D атомных частиц в жидкости является коэффициентом пропорциональности в законе Фика [1, 2] между потоком атомных частиц и градиентом их плотности, которая мала по сравнению с плотностью молекул жидкости. Этот коэффициент характеризует также скорость перемещения атомной частицы в однородной среде в результате броуновского движения [3–5]. Коэффициент диффузии определяет перемещение примесных молекул в среде под действием внешнего поля. В этом случае на молекулу действует сила \mathbf{F} , вызывающая ее движение с дрейфовой локальной скоростью \mathbf{v} , которая связана с действующей на молекулу силой соотношением

$$\mathbf{v} = b\mathbf{F}, \quad (1.1)$$

где b — подвижность молекулы в жидкости. Подвижность молекулы в среде связана с коэффициентом диффузии D молекул в среде соотношением Эйнштейна [6, 7]

$$b = \frac{D}{T}, \quad (1.2)$$

где T — температура жидкости, выраженная в энергетических единицах. Таким образом, коэффициент диффузии молекул в жидкости является важным параметром, характеризующим перемещение молекулы в среде.

Процесс диффузии в конденсированной среде носит сложный характер, поскольку пробная молекула одновременно взаимодействует со многими окружающими ее атомными частицами. Это обстоятельство проанализировано достаточно подробно в кристаллических системах в силу прикладного значения этого процесса [8–14]. Существуют тонкие методы экспериментального нахождения этого параметра. Один из первых экспериментальных методов исследования самодиффузии в жидкости и твердом теле на основании анализа радиоактивных изото-

* E-mail: bmsmirnov@gmail.com

пов [15, 16] был впоследствии отмечен Нобелевской премией. Современный прецизионный метод нахождения коэффициента диффузии атомов металлов в жидких расплавах использует упругое рассеяние нейтронов на атомах внутри металла [17–20].

Перемещения пробной молекулы в процессе ее диффузии в среде зависят от свойств среды. Наиболее простой характер имеет место в газах, где диффузия пробной молекулы определяется последовательными актами упругого рассеяния пробной молекулы на атомах или молекулах газа. В газах для этой цели используется метод Чепмена–Энскога [21–23], который устанавливает связь между коэффициентом диффузии пробной молекулы в газе с сечениями рассеяния этой молекулы на атоме или молекуле газа. Диффузия атомов или молекул в кристаллах определяется перескоком в соседний свободный узел, где имеется дефект.

Рассматриваем диффузию атомной частицы (атома, молекулы, кластера) в жидкости как перемещение этой частицы в результате колебаний пробной частицы и окружающих ее молекул жидкости. Этот механизм был рассмотрен Френкелем [24, 25] около ста лет назад и его проще понять на языке поверхности потенциальной энергии [26]. Такая концепция для сложных систем преобразуется в ландшафт потенциальной энергии [27, 28], который превращается в потенциальную энергию системы взаимодействующих атомов при неподвижных ядрах. В рамках этого представления колебания пробной частицы и окружающих ее атомов описываются как движение точки в многомерном пространстве координат пробной частицы и окружающих ее молекул жидкости.

Это рассмотрение использует относительную малость энергии пробной частицы, так что поверхности потенциальной энергии для возбужденных электронных состояний не проявляются в этом процессе, который развивается только на нижней поверхности потенциальной энергии. Сама поверхность потенциальной энергии или ландшафт потенциальной энергии представляет собой систему оврагов в многомерном пространстве координат ядер, которые разделены барьерами и свободными проходами между соседними оврагами. При этом энергия приведенной частицы, движущейся по этому ландшафту, не сохраняется, а имеется определенное распределение по энергиям движущейся частицы, в частности, распределение Максвелла. Если переходы в соседние овраги происходят в основном в результате переходов через барьер, то процесс диффузии носит активационный характер, и зависимость коэффици-

ента диффузии пробной частицы в жидкости D от температуры T имеет вид $D \exp(-E_a/T)$, где E_a — энергия активации для диффузионного процесса.

Целью данной работы является представление подходящей практической модели для определения коэффициента диффузии молекул в жидкости. Эта модель, с одной стороны, должна включать природу процесса диффузии, и, с другой стороны, позволит определить значение коэффициента диффузии при заданных условиях с оцениваемой точностью. В результате проведенного анализа, основываясь на механизме перехода и экспериментальных данных, мы получаем две близких модели для определения энергии активации диффузионного процесса. Сравнение их результатов позволяет оценить точность моделей.

2. МОДЕЛЬ ДИФФУЗИИ МОЛЕКУЛ В ЖИДКОСТИ

Коэффициент диффузии пробных молекул в жидкости определяется характером взаимодействия этих молекул с молекулами жидкости. Наша задача состоит в выработке подходящего подхода, который позволяет определить коэффициент диффузии атомов или молекул в жидкости.

Однако такой метод не подходит для жидкости, поскольку в этом случае нельзя ограничиться парными взаимодействиями. Для пробной молекулы или частицы, размер которой велик по сравнению с размером отдельной молекулы жидкости, в качестве силы трения для пробной частицы со стороны жидкости можно использовать силу Стокса [29] и тем самым выразить коэффициент диффузии частицы через коэффициент вязкости жидкости или газа (например, [30]). Этот предельный случай относится к большому размеру пробной молекулы по сравнению с размером молекулы жидкости и описывается формулой [30]

$$D = \frac{T}{6\pi r\eta}, \quad (2.1)$$

где T — температура жидкости, выраженная в энергетических единицах, r — радиус пробной молекулы, η — коэффициент вязкости жидкости. При рассмотрении диффузии простых молекул в жидкости приходится отказаться от этой модели, поскольку указанный выше критерий не выполняется. Используемая далее модель основана на характере колебательного движения молекул жидкости, в результате которого пробная молекула непрерывно перемещается случайным образом. Другими словами, окру-

жение пробной молекулы «дышит», что приводит к ее хаотическому перемещению.

На основе этих представлений сконструируем коэффициент диффузии молекул в жидкости как

$$D \sim \frac{R^2}{\tau} \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right), \quad (2.2)$$

где R — размер области взаимодействия для пробной молекулы в жидкости, τ — характерное время колебания молекулы, E_a — энергия активации процесса, характеризующая переход через барьер для пробной частицы в соседний овраг поверхности потенциальной энергии. Формула (2.2) описывает общий характер диффузии пробной молекулы в жидкости. Эта зависимость была предложена Френкелем [24, 25] на заре развития физики жидкости и отражает природу вязкости простой жидкости и самодиффузии составляющих ее атомов или молекул. Нашей задачей является привести эту формулу к виду, пригодному для практического применения, вложив в нее экспериментальные данные.

Учитывая оценочный характер рассматриваемой модели, представим коэффициент диффузии пробного атома или молекулы в виде

$$D = \frac{\sigma_g}{\tau_o} \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right), \quad (2.3)$$

где σ_g — газокинетическое сечение рассеяния пробных частиц, которое учитывает характер взаимодействия в системе, τ_o — характерное время колебания молекул, значение которого возьмем из эксперимента.

Обратим внимание на характер торможения атомов и молекул при их движении в жидкости. Для молекул и частиц, размер которых значительно превышает размер молекулы жидкости, коэффициент диффузии молекул определяется вязкостью жидкости и дается формулой (2.1). В этом случае молекулы жидкости прилипают к поверхности частицы и движутся вместе с ней. Трение создается следующими слоями жидкости, скорость которых отличается от скорости частицы. Тогда сила трения определяется взаимодействием между слоями жидкости, движущимися с разными скоростями, и выражается через коэффициент вязкости жидкости. Для молекул, размер которых сравним с размером молекул жидкости, такая модель не подходит, поскольку трение создается не взаимодействием между разными слоями жидкости, а возникает на границе между пробной молекулой и жидкостью. При перемещении в соседний узел жидкости пробная молекула раздвигает молекулы жидкости, что создает активацион-

ный характер диффузии молекул. Тем самым именно рассмотренный механизм перемещения пробной молекулы за счет взаимодействия с участием пробной молекулы является приемлемым.

3. КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ В ВОДЕ

Используем представленную модель для диффузии примесных атомов и ионов в воде. Определим на основе формулы (2.3) энергию активации E_a , сравнивая экспериментальные значения коэффициентов диффузии при разных температурах, что ведет к следующей формуле для энергии активации:

$$E_a = \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \ln \frac{D_1}{D_2}, \quad (3.1)$$

где T_1 и T_2 — температуры, при которых берутся экспериментальные значения коэффициентов диффузии, равные соответственно D_1 и D_2 при этих температурах. Отметим, что для определения энергии активации использованным методом необходимы относительные значения коэффициента диффузии атомов и молекул в воде. Далее, используя абсолютные значения коэффициента диффузии для данного сорта атомов или молекул, определим значения параметра τ_o в формуле (2.3). Статистическое усреднение значений этого параметра, полученного для разных сортов атомов и молекул, дает

$$\tau_o = (1.1 \pm 0.5) \cdot 10^{-13} \text{ с}. \quad (3.2)$$

Отметим, что характерное время колебания молекул воды в конденсированной системе по порядку величины составляет $\tau_o \sim 10^{-13}$ с, что согласуется с формулой (3.2).

В проводимом анализе используем значения газокинетических сечений рассеяния пробных атомов и молекул σ_g , взятые из книги [31], а значения коэффициента диффузии атомов и молекул в воде, представленные в [32]. Используя формулу (2.3), определим также значения энергий активации E_a для диффузии атомов аргона и молекул азота и кислорода, для которых значения коэффициентов диффузии в воде [32] известны при температуре $T = 293$ К. На основании этого на рис. 1 дается зависимость энергии активации E_a рассматриваемого диффузионного процесса от величины газокинетического сечения рассеяния σ_g для диффундирующих атомов или молекул. Статистическая обработка данных рис. 1 приводит к следующей формуле:

$$E_a = 1500 + 150\sigma_g, \quad (3.3)$$

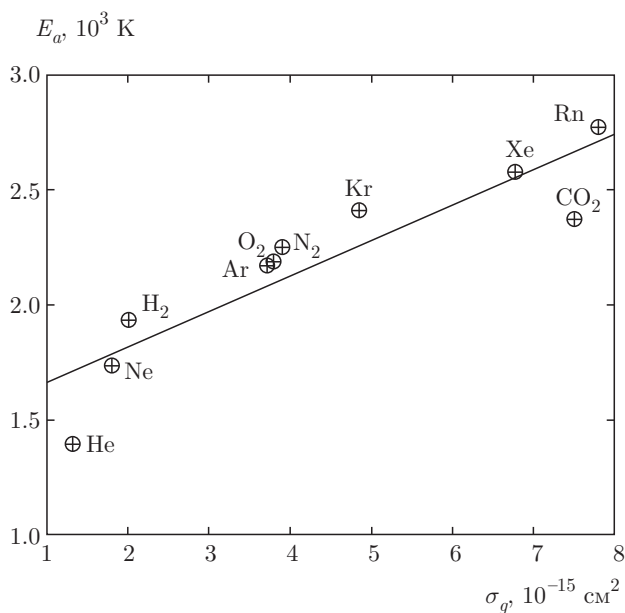


Рис. 1. Зависимость энергии активации для процесса диффузии атомов и молекул в воде от газокинетического сечения рассеяния для этих частиц

где энергия активации E_a для диффузионного процесса выражена в кельвинах, а газокинетическое сечение рассеяния σ_g дано в 10^{-15} см^2 .

На основе формулы (2.3), а также значений входящих в нее параметров, которые определяются формулами (3.2) и (3.3), можно определить коэффициент диффузии заданных атомов или молекул в воде при определенных температурах. Точность полученных значений оценивается в 50%. Поскольку значения параметров в формулах (3.2) и (3.3) получены на основании экспериментальных значений для коэффициентов диффузии рассматриваемых атомов или молекул в воде [32], температурная зависимость коэффициентов диффузии в указанных формулах определяется экспериментальными данными.

Недостаток представленной модели связан с использованием параметра взаимодействия для пробной молекулы с молекулами воды на основе взаимодействия пробных молекул в газовой фазе. Далее мы рассмотрим еще одну модель для коэффициента диффузии атомов и молекул в воде, где в качестве радиуса взаимодействия берется радиус Вигнера–Зейтца [33, 34] для пробной молекулы. В этой модели не устраняется недостаток предыдущей модели, однако поскольку параметр взаимодействия относится теперь к конденсированной, а не к газовой системе пробных молекул, сравнение результатов

этих моделей позволит оценить ошибку, связанную с разным подходом к проблеме. Конечно, в данной модели было бы правильнее использовать вместо радиуса Вигнера–Зейтца пробной молекулы сумму этих радиусов для пробной молекулы и молекулы воды. Однако такая замена приведет к появлению множителя в выражении для коэффициента диффузии, одинакового для разных пробных молекул. Поскольку ниже используются экспериментальные значения коэффициента диффузии, указанная замена не приведет к изменениям при определении коэффициента диффузии. При этом радиус Вигнера–Зейтца относится к жидкому состоянию системы пробных атомов или молекул. Он определяется как

$$V = \frac{4\pi r_W^3}{3}, \tag{3.4}$$

где V — объем, приходящийся на одну молекулу. В рассматриваемом случае этот объем соответствует жидкому состоянию системы при температуре плавления.

Используя тот же алгоритм, что и ранее, для коэффициента диффузии пробной молекулы в жидкости имеем

$$D = \frac{r_W^2}{\tau_W} \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right), \tag{3.5}$$

где r_W — радиус Вигнера–Зейтца, τ_W — характерное время перемещения молекул при колебаниях, подходящее значение которого получим из эксперимента. Параметры диффузии различных атомов и молекул в воде приведены в таблице.

На рис. 2 приведены экспериментальные значения энергии активации для диффузионного процесса с участием ряда атомов и молекул. Из статистической обработки этих данных получаем следующую зависимость энергии активации для диффузии ряда атомов и молекул в воде от радиуса Вигнера–Зейтца для атомов и молекул, принимающих участие в этом процессе:

$$E_a = 1290r_W - 800, \tag{3.6}$$

где энергия активации E_a для диффузионного процесса выражена в кельвинах, а радиус Вигнера–Зейтца r_W — в ангстремах.

Таким образом, используя параметры взаимодействия между атомами или молекулами, совершающими диффузию в воде, в рамках механизма, когда диффузия молекулы в жидкости возникает в результате случайного смещения молекул жидкости, граничащих с перемещаемой молекулой, а также используя экспериментальные значения для коэффициентов диффузии разных атомов и молекул в

Таблица. Параметры диффузии атомов и молекул в воде

Параметр	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn	H ₂	N ₂	O ₂
$\sigma_g, 10^{-15} \text{ см}^2$	1.3	1.8	3.7	4.8	6.2	7.3	2.0	3.9	3.8
$\tau_o, 10^{-13} \text{ с}$	1.6	1.3	—	0.78	0.80	0.51	0.59	—	—
$r_W, 10^{-8} \text{ см}$	2.04	1.84	2.23	2.39	2.57	2.8	2.13	2.38	2.22
$\tau_W, 10^{-14} \text{ с}$	5.2	2.4	—	0.8	0.8	0.5	1.3	—	—

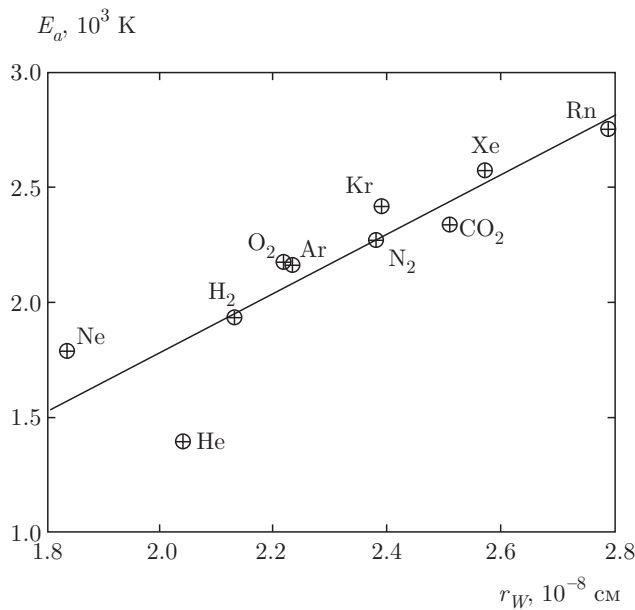


Рис. 2. Зависимость энергии активации для процесса диффузии атомов и молекул в воде от радиуса Вигнера–Зейтца для этих атомов и молекул. Аппроксимационная линия дается формулой (3.6)

воде, мы получили аппроксимации для энергии активации процесса диффузии в зависимости от параметра взаимодействия в соответствии с формулами (3.3) и (3.6). При этом, хотя использованные параметры взаимодействия разные, в обоих случаях они основаны на взаимодействии между диффундирующими частицами, а не между перемещаемой молекулой и молекулой жидкости. Тем не менее, поскольку формулы (3.3) и (3.6) включают экспериментальные данные, они позволяют определить активационную энергию в случае конкретных атомов и молекул с точностью до 10%. Последнее означает, что значения энергий активации E_a , определенные на основе формул (3.3) и (3.6), различаются в среднем на 10%. Отметим также, что в силу оценочного характера формул мы пренебрегаем температурной зависимостью входящих в них параметров.

4. КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ АТОМНЫХ ЧАСТИЦ В ЖИДКОСТИ

Рассматривая особенности характера диффузии атомных частиц в жидкости и представленных моделей для коэффициента диффузии, отметим, что перемещение пробных частиц в жидкости происходит намного легче, чем в твердых телах того же химического состава. Это связано с разным характером перемещений внутри твердого тела и в жидкости. В частности, в случае самодиффузии перемещение атомов или молекул кристаллической решетки в соседний узел происходит в случае, если там имеется вакансия. Соответственно, коэффициент самодиффузии в кристаллах определяется плотностью вакансий внутри кристалла. В жидкости в силу отсутствия дальнего порядка относительные перемещения для атомов или молекул, не являющихся ближайшими соседями, отвечают природе жидкого состояния. В результате этого приводящие к перемещению пробной частицы флуктуации в позициях молекул жидкости, окружающих пробную частицу, происходят гораздо эффективнее, чем в случае твердого состояния [35]. При моделировании процесса перемещения пробной молекулы в жидкости неявно было использовано предположение об отсутствии химического взаимодействия с молекулами жидкости, т. е. химические связи между ними в процессе перемещения пробной частицы не образуются.

Обратим внимание на следующую сторону используемых моделей. Процесс перемещения молекул в жидкости носит активационный характер, причем основным параметром в формуле (2.2) для коэффициента диффузии является энергия активации E_a процесса перемещения пробной молекулы в жидкости. Этот параметр определяется взаимодействием пробной молекулы с соседними молекулами жидкости, но в представленном варианте, описываемом формулами (3.3) и (3.6), взаимодействие между пробной молекулой и молекулами жидкости мы заменили взаимодействием между пробными молекулами.

кулами. Оправданием этого является то, что основная информация по коэффициентам диффузии молекул в жидкости относится к воде. Можно было бы пойти по другому пути, включив параметр взаимодействия между молекулами жидкости в формулу для коэффициента диффузии пробной молекулы в жидкости. Тогда в формулу (3.3) в слагаемое, пропорциональное газокинетическому сечению рассеяния пробных молекул, следует включить множитель, обратно пропорциональный коэффициенту вязкости жидкости. В результате вместо формулы (3.3) получим для энергии активации E_a диффузионного процесса

$$E_a = 1500 + 150\sigma_g \frac{\eta}{\eta(\text{H}_2\text{O})}, \quad (4.1)$$

где $\eta(\text{H}_2\text{O})$ — коэффициент вязкости воды, η — коэффициент вязкости рассматриваемой жидкости; другие обозначения те же, что и в формуле (3.3).

Чтобы оценить точность результатов, которые следуют из представленных моделей, сравним значения коэффициентов самодиффузии молекул воды в воде, которые следуют из формул (2.3) и (3.5). Поскольку коэффициент самодиффузии молекул воды в водяном паре при температуре $T = 273$ К составляет $D = 0.28$ см²/с [36], значение газокинетического сечения рассеяния при столкновении двух молекул воды $\sigma_g = 3.2 \cdot 10^{-15}$ см². Далее, формула (3.3) дает для энергии активации процесса диффузии молекулы воды в воде при температуре $T = 300$ К значение $E_a = 2000$ К, а формула (3.6) ведет к следующему значению энергии активации: $E_a = 1700$ К. Соответственно, на основании формулы (2.3) получим для коэффициента диффузии молекулы воды в воде при температуре $T = 300$ К значение $D = 4 \cdot 10^{-5}$ см²/с, а формула (3.5) дает для этой величины $D = 10 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Сравнение этих значений свидетельствует о 50-процентной точности используемых моделей.

Отметим также, что коэффициент кинематической вязкости, равный при температуре $T = 300$ К для воды $\nu = 0.0085$ см²/с [37], не соответствует диффузии молекул в жидкости, вопреки предположению Френкеля [24,25]. Действительно, коэффициент кинематической вязкости отражает торможение в жидкости, тогда как коэффициент диффузии молекул характеризует изменение конфигурации молекул и переход молекул в новые положения. Как видно, значения рассматриваемых параметров различаются на два порядка величины.

5. КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ КЛАСТЕРОВ В ЖИДКОСТИ

Определим коэффициент диффузии кластеров или малых частиц в жидкости, моделируя кластер сферической частицей. Для коэффициента диффузии используем оба механизма диффузии атомных частиц в жидкости. При малых размерах атомной частицы ее перемещение в жидкости определяется флуктуациями в положениях окружающих ее молекул жидкости. В этом предельном случае коэффициент диффузии атомной частицы или системы определяется формулой (3.5) с энергией активации (3.6) при замене в этих формулах радиуса Вигнера–Зейтца r_W для атома или молекулы на радиус кластера r . Тогда коэффициент диффузии кластера в жидкости дается выражением

$$D = \frac{r^2}{\tau_W} \exp\left(-\frac{1290r}{T}\right), \quad E_a = 1290r, \quad (5.1)$$

где температура воды T приводится в кельвинах, а радиус кластера r выражен в ангстремах. Другой механизм имеет место для больших кластеров, когда трение кластера в жидкости реализуется в результате трения между слоями жидкости на расстоянии от кластера, сравнимом с его радиусом. При этом коэффициент диффузии кластера в жидкости дается формулой (2.1). Отметим, что в обоих случаях в рамках рассмотренной модели коэффициент диффузии не зависит от материала кластера.

Таким образом, при малых размерах кластера его перемещение внутри жидкости определяется механизмом диффузии атомов и молекул в жидкости за счет флуктуаций в положении окружающих их молекул жидкости. При больших размерах кластера его перемещение внутри жидкости определяется движениями окружающих слоев жидкости. Поскольку коэффициент диффузии кластера в жидкости не зависит от материала кластера, имеем для характерного радиуса кластера r_* , при котором коэффициенты диффузии для обоих механизмов сравниваются,

$$r_* = \frac{1290}{T} \ln \frac{6\pi r_*^3 \eta}{T\tau_W}. \quad (5.2)$$

При таком размере кластера происходит переход от рассматриваемого выше механизма диффузии к механизму, определяемому вязкостью жидкости. Решение этого уравнения дает приблизительно $r_* \approx 5$ Å, т.е. переход к вязкой диффузии происходит при относительно небольших размерах кластера. В частности, если кластер состоит из атомов аргона

или криптона, рассматриваемый переход между механизмами диффузии кластеров в воде происходит при 13 атомах в кластере. Как видно, оба механизма диффузии в зависимости от размера кластера могут быть реализованы при диффузии кластера в жидкости.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты могут быть использованы при анализе процессов в эмульсиях и суспензиях. Хотя применения этих систем выходят за пределы физики, сами процессы целиком основаны на физических принципах. Эмульсии [38] и суспензии [39] представляют собой жидкости с находящейся в них дисперсной фазой. Если эта фаза присутствует в виде жидких частиц — это эмульсии, а в случае твердых частиц — это суспензии. При этом, если примесные молекулы растворены в жидкости, они находятся в узлах между молекулами жидкости и система, состоящая из жидкости и растворенных в ней молекул, однородна. Если же примесные молекулы объединяются в частицы, как это имеет место в эмульсиях или суспензиях, полная система становится двухфазной. Переход между этими состояниями связан с перемещениями молекул внутри жидкости и поэтому определяется их диффузией в жидкости.

При условиях, когда частицы новой фазы могут быть образованы в жидкости, плотность примесных молекул превышает их максимальную плотность при растворении в жидкости. При этом состояние примесной фазы в виде находящихся в жидкости микрочастиц является неравновесным, так что примесные частицы растут и уходят из жидкости под действием внешних сил, в том числе под действием веса. Один из процессов, определяющих образование и рост примесных частиц в жидкости, связан с диффузией молекул примесной фазы в жидкости. В частности, рост примесных частиц в жидкости может произойти в результате коалесценции или созревания Оствальда [40, 41]. При протекании этого процесса имеет место равновесие между частицами и растворенными в жидкости молекулами, так что это равновесие поддерживается в результате процессов испарения молекул с поверхности и прилипания растворенных молекул к частицам. В результате в среднем происходит рост частиц [42, 43], причем ограничивающим процессом, через скорость которого выражается скорость коалесценции в жидкости, является диффузия растворенных в жидкости молекул. Скорости процессов с участи-

ем молекул в жидкости выражаются через коэффициент диффузии в них молекул. Эти процессы составляют основу очистки воды от примесей, где удаление примесных молекул осуществляется действием на жидкость неоднородного или нестационарного электрического поля.

Другое направление, где перенос атомов в результате диффузии в жидкости играет важную роль, связано с жидкими металлами. Присутствие примесей изменяет свойства металлов, а диффузия атомов приводит либо к образованию однородного распределения атомов примеси в жидком металле, либо к образованию зерен примеси (например, [44]). Диффузия атомов примеси в жидком металле имеет принципиальное значение, а коэффициент диффузии атомов в жидком металле является одним из параметров, характеризующих образование конечного продукта.

Отметим, что теоретическое определение коэффициента диффузии пробной молекулы в жидкости может быть связано с современными численными методами, включающими теорию функционала плотности (DFT) [45–47] для взаимодействия внутри жидкости, а также метод молекулярной динамики для описания перемещения пробной молекулы в жидкости. Не останавливаясь на сложности расчета в каждом конкретном случае, имеем, что в эти расчеты так или иначе вкладываются определенные измеренные параметры [48]. Следовательно, теоретическое рассмотрение процесса диффузии молекул в жидкости является модельным. В данной статье представлены простые модели, основанные на природе процесса и использующие экспериментальные данные. Поскольку основная информация для диффузии в молекулярных жидкостях относится к воде, представленные формулы обеспечивают указанную точность (50%) для коэффициента диффузии молекул и кластеров в воде.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-12-01295-П).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Fick, *Ann. Physik* **94**, 59 (1855).
2. A. Fick, *Phil. Mag.* **10**, 30 (1855).
3. R. Brown, *Edin. New Phil. J.* **5**, 378 (1828).
4. R. Brown, *Edin. J. Sci.* **1**, 314 (1829).
5. A. Einstein, *Investigation on the Theory of the Brownian Movement*, Dover, New York (1926).

6. A. Einstein, *Ann. Phys.* **17**, 549 (1905).
7. A. Einstein, *Ann. Phys.* **19**, 371 (1906).
8. W. Jost, *Diffusion in Solids, Liquids and Gases*, Acad. Press, New York (1952).
9. L. A. Girifalco, *Atomic Migration in Crystals*, Acad. Press, New York (1952).
10. J. R. Manning, *Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals*, Van Nostrand, Princeton (1968).
11. Я. А. Гегузин, *Очерки о диффузии в кристаллах*, Наука, Москва (1974).
12. H. Mehrer, *Diffusion in Solids*, Springer, Berlin (2007).
13. K. A. Jackson, *Kinetic Processes: Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transitions in Materials*, Wiley, Weinheim (2010).
14. P. Slewmon, *Diffusion in Solids*, Springer Int. Publ., Switzerland (2016).
15. J. Groh and G. von Hevesy, *Ann. Phys.* **63**, 85 (1920).
16. J. Groh and G. von Hevesy, *Ann. Phys.* **65**, 216 (1920).
17. A. Meyer, S. Stober, D. Holland-Moritz, O. Heinen, and T. Unruch, *Phys. Rev. B* **77**, 092201 (2008).
18. J. Horbach, R. E. Rozas, T. Unruch, and A. Meyer, *Phys. Rev. B* **80**, 212203 (2009).
19. A. Meyer, *Phys. Rev. B* **81**, 012102 (2010).
20. A. Meyer, *EPJ Web of Conf.* **83**, 01002 (2015).
21. S. Chapman and T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases*, Cambr. Univ. Press, Cambridge (1952).
22. J. H. Ferziger and H. G. Kaper, *Mathematical Theory of Transport Processes in Gases*, North-Holland, Amsterdam (1972).
23. M. Capitelli, D. Bruno, and A. Laricchiuta, *Fundamental Aspects of Plasma Chemical Physics. Transport*, Springer, New York (2013).
24. J. Frenkel, *Zs. Phys.* **35**, 652 (1926).
25. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Наука, Ленинград (1975).
26. R. Marcelin, *Ann. Phys.* **3**, 152 (1915).
27. D. J. Wales, *Energy Landscapes with Applications to Clusters, Biomolecules and Glasses*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (2003).
28. <https://en.wikipedia.org/wiki/Energy-landscape>.
29. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Гидродинамика*, Наука, Москва (1988).
30. B. M. Smirnov, *Clusters and Small Particles in Gases and Plasmas*, Springer, New York (1999).
31. B. M. Smirnov, *Reference Data on Atomic Physics and Atomic Processes*, Springer, Berlin (2008).
32. *Handbook of Chemistry and Physics*, ed. by D. R. Lide, CRC Press, London (2003–2004).
33. E. P. Wigner and F. Seitz, *Phys. Rev.* **46**, 509 (1934).
34. E. P. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, 1002 (1934).
35. E. L. Cussler, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1997).
36. Н. Б. Варгафтик, *Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей*, Наука, Москва (1972).
37. <http://www.viscopedia.com/viscosity-tables/substances/water/>.
38. <https://en.wikipedia.org/wiki/Emulsion>.
39. <https://en.wikipedia.org/wiki/Suspension>.
40. W. Ostwald, *Zs. Phys. Chem.* **22**, 289 (1897).
41. W. Ostwald, *Zs. Phys. Chem.* **34**, 495 (1900).
42. И. М. Лифшиц, В. В. Слезов, *ЖЭТФ* **35**, 331 (1958).
43. Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Физическая кинетика*, Наука, Москва (1979).
44. <http://files.lib.sfu-kras.ru/ebibl/umkd/Мамина/lectures.pdf>.
45. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
46. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
47. R. G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Univ. Press, New York (1989).
48. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev.* **49**, 14251 (1994).